

English Equivalent is US 2002/0099114

## SILVER POWDER AND ITS PRODUCTION

**Patent number:** JP7109501  
**Publication date:** 1995-04-25  
**Inventor:** NAKAYOSHI KAZUMI; TAZAWA RIKAKO; MINE KATSUTOSHI  
**Applicant:** DOW CORNING TORAY SILICONE  
**Classification:**  
- international: B22F1/02  
- european:  
**Application number:** JP19930274892 19931006  
**Priority number(s):** JP19930274892 19931006

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP7109501

**PURPOSE:** To produce a silver powder having a high affinity for a silicone rubber composition, with the change of the contact resistance and volume resistivity of the obtained silicon rubber with age reduced and especially with the change of hardenability of the addition reaction-curing silicone rubber on ageing reduced. **CONSTITUTION:** A silver powder is surface-treated with an organosilicon compd., and the silver powder is wetted with the organosilicon compd. itself or with a soln. of the compd. in org. solvent to surface-treat the silver powder with the compd. The silver powder is crushed with an organosilicon compd. or a soln. of the compd. in org. solvent as a lubricant to surface-treat the powder with the compd.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-109501

(43)公開日 平成7年(1995)4月25日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

B 22 F 1/02

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全10頁)

(21)出願番号 特願平5-274892

(22)出願日 平成5年(1993)10月6日

(71)出願人 000110077

東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会  
社

東京都中央区日本橋室町2丁目3番16号

(72)発明者 中吉 和己

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ  
コーニング・シリコーン株式会社研究開発  
本部内

(72)発明者 田澤 里加子

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ  
コーニング・シリコーン株式会社研究開発  
本部内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 銀粉末およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 シリコーンゴム組成物との親和性が優れ、該組成物を硬化して得られたシリコーンゴムの接触抵抗や体積抵抗率の経時変化が小さく、特に、付加反応硬化型シリコーンゴム組成物の硬化性の経時変化が小さい銀粉末およびその製造方法を提供する。

【構成】 有機ケイ素化合物により表面処理してなる銀粉末、および銀粉末を、有機ケイ素化合物自体に湿潤するか、または有機ケイ素化合物の有機溶剤溶液に湿潤することにより、該銀粉末の表面を有機ケイ素化合物により処理することを特徴とする、有機ケイ素化合物により表面処理してなる銀粉末を製造する方法、または銀粉末を、有機ケイ素化合物または有機ケイ素化合物の有機溶剤溶液を潤滑剤として粉碎することを特徴とする、有機ケイ素化合物により表面処理してなる銀粉末を製造する方法。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機ケイ素化合物により表面処理してなる銀粉末。

【請求項2】 銀粉末を、有機ケイ素化合物自体に湿潤するか、または有機ケイ素化合物の有機溶剤溶液に湿潤することにより、該粉末の表面を有機ケイ素化合物により処理することを特徴とする、請求項1記載の銀粉末の製造方法。

【請求項3】 銀粉末を、有機ケイ素化合物または有機ケイ素化合物の有機溶剤溶液を潤滑剤として粉碎することを特徴とする、請求項1記載の銀粉末の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、有機ケイ素化合物により表面処理してなる銀粉末およびその製造方法に関し、詳しくは、銀粉末をシリコーンゴム組成物に配合した場合、該組成物との親和性が優れ、該組成物を硬化して得られるシリコーンゴムの接触抵抗や体積抵抗率の経時変化が小さく、特に、該銀粉末を付加反応硬化型シリコーンゴム組成物に配合した場合、該組成物の硬化性の経時変化が小さい銀粉末およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 銀粉末は電気伝導度が大きいため、付加反応硬化型シリコーンゴム組成物、縮合反応硬化型シリコーンゴム組成物、ラジカル反応硬化型シリコーンゴム組成物等のシリコーンゴム組成物の導電性充填剤として利用されている。銀粉末を配合したシリコーンゴム組成物は、硬化して高導電性のシリコーンゴムを形成するため、耐熱性、耐屈曲性および導電性が要求される特殊な分野で利用されている。通常、シリコーンゴム組成物に配合される銀粉末は、硝酸銀水溶液をヒドラジン、ホルムアルデヒド、アスコルビン酸等の還元剤により還元して得られた還元銀粉末、硝酸銀水溶液を電気分解により陰極上に析出して得られた電解銀粉末、1000°C以上に加熱溶融した溶融銀を、水中または不活性ガス中に噴霧して得られたアトマイズ銀粉末に分けられ、また、これらの銀粉末の形状は粒状、樹枝状、フレーク状、不定形に分けられ、特に、高導電性のシリコーンゴムを形成することができることから、フレーク状の銀粉末が主に利用されている。

【0003】しかし、これらの銀粉末を配合したシリコーンゴム組成物を長時間貯蔵しておくと、該組成物から銀粉末が層分離してしまうという問題があった。さらに、該組成物を硬化して得られるシリコーンゴムの接触抵抗および体積抵抗率が経時的に変化するという問題があつた。また、特に、これらの銀粉末を配合した付加反応硬化型シリコーンゴム組成物を長時間貯蔵しておくと、該組成物の硬化性が経時に低下し、やがては該組成物が硬化しなくなるという問題があつた。

【0004】特に、高導電性のシリコーンゴムを形成す

10

2

るために利用されるフレーク状の銀粉末は、銀粉末を粉碎する際に用いた、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、アラキン酸、ベヘン酸等の飽和または不飽和の高級脂肪酸；ラウリン酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、ラウリン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛等の金属石鹼；ステアリルアルコール等の高級脂肪族アルコール；高級脂肪族アルコールのエスチル；ステアリルアミン等の高級脂肪族アミン；高級脂肪族アミドおよびポリエチレンワックスの一種もしくは二種以上の混合物からなる潤滑剤が、得られたフレーク状の銀粉末の表面に残存するため、これを付加反応硬化型シリコーンゴム組成物に配合した場合には、該組成物から銀粉末が層分離してしまい、さらに該組成物の硬化性の経時変化が著しいという問題があつた。

【0005】本発明者らは、上記問題点を解決するために銳意研究した結果、本発明に到達した。

20

【0006】すなわち、本発明の目的は、銀粉末をシリコーンゴム組成物に配合した場合、該組成物との親和性が優れ、該組成物を硬化して得られるシリコーンゴムの接触抵抗や体積抵抗率の経時変化が小さく、特に、該銀粉末を付加反応硬化型シリコーンゴム組成物に配合した場合、該組成物の硬化性の経時変化が小さい銀粉末およびその製造方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段およびその作用】 本発明は、有機ケイ素化合物により表面処理してなる銀粉末に關し、また、本発明の製造方法は、銀粉末を、有機ケイ素化合物自体に湿潤するか、または有機ケイ素化合物の有機溶剤溶液に湿潤することにより、該粉末の表面を有機ケイ素化合物により処理することを特徴とする、有機ケイ素化合物により表面処理してなる銀粉末の製造方法、および銀粉末を、有機ケイ素化合物または有機ケイ素化合物の有機溶剤溶液を潤滑剤として粉碎することを特徴とする、有機ケイ素化合物により表面処理してなる銀粉末の製造方法に関する。

【0008】はじめに、本発明の銀粉末について詳細に説明する。

30

【0009】本発明の銀粉末は、有機ケイ素化合物により表面処理してなる銀粉末であり、例えば、有機ケイ素化合物により表面処理してなる還元銀粉末、電解銀粉末、アトマイズ銀粉末である。本発明の銀粉末は純銀または銀合金からなり、銀合金としては、銀-銅合金、銀-マーパラジウム合金が代表的であり、その他亜鉛、錫、マグネシウム、ニッケル等の金属を微量含有する銀合金が挙げられるが、銀粉末に付着する不純物、特に、 $\text{NH}_4^+$ の含有率が10 ppm以下であり、かつ $\text{SO}_4^{2-}$ の含有率が5 ppm以下であることが好ましい。また、本発明の銀粉末の粒径は特に限定されないが、実用上好ましくは平均粒径が0.1~1.0  $\mu\text{m}$ の範囲である。また、本発明の銀粉末の形状は特に限定されず、例えば、粒状、樹枝

40

50 銀粉末の形状は特に限定されず、例えば、粒状、樹枝

状、フレーク状、不定形状であり、またこれらの形状を有する銀粉末の混合物であってもよいが、高導電性のシリコーンゴムを形成するためにはフレーク状の銀粉末であることが好ましい。

【0010】本発明の銀粉末の表面を処理する有機ケイ素化合物としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-アグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のアルコキシシラン；分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサンオリゴマー、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体オリゴマー、分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルビニルシロキサンオリゴマー、分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルフェニルシロキサンオリゴマー、1, 3, 5, 7-テトラメチルテトラシクロシロキサン、1, 3, 5, 7, 8-ペンタメチルペンタシクロシロキサン等シロキサンオリゴマー；分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルポリシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体等の低粘度からガム状までのジオルガノポリシロキサン； $R_3SiO_{1.2}$ 単位と $SiO_{1.2}$ 単位からなるシリコーンレジン、 $RSiO_{1.2}$ 単位からなるシリコーンレジン、 $R_2SiO_{1.2}$ 単位と $RSiO_{1.2}$ 単位からなるシリコーンレジン、 $R_2SiO_{2.2}$ 単位と $RSiO_{3.2}$ 単位と $SiO_{4.2}$ 単位からなるシリコーンレジン等のシリコーンレジンが挙げられ、これ

らの有機ケイ素化合物の単独もしくは2種以上の組み合わせからなるものであってもよい。上記シリコーンレジンの単位中、Rは置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ベンチル基、オクチル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基、ベンテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3,

10 3-トリフロロプロピル基等の置換アルキル基が例示される。また、有機ケイ素化合物として、シリコーンレジンを用いる場合には、シリコーンレジンは室温より高い温度で軟化する固形状のものが好ましく、その好ましい軟化点は50～150℃の範囲である。

【0011】本発明の銀粉末において、銀粉末表面には上記有機ケイ素化合物またはその縮重合物からなる被膜を形成してもよく、その場合の被膜の厚さは特に限定されず、薄膜であればあるほど、シリコーンゴム組成物に配合して得られるシリコーンゴムの導電性が優れている点で好ましいが、シリコーンゴム組成物との親和性が低下し、さらに、この銀粉末を付加反応硬化型シリコーンゴム組成物に配合した場合、該組成物の硬化性の経時変化が大きくなるので、目的により被膜の厚さを適宜選択する必要があるが、好ましくは0.1μm以下であることが好ましい。また、導電性に優れるシリコーンゴムを得るために、銀粉末表面に付着する過剰の上記有機ケイ素化合物またはその縮重合物を有機溶剤で洗浄して取り除くことができる。

【0012】統いて、本発明の製造方法について詳細に説明する。

【0013】本発明の製造方法で使用することができる銀粉末は特に限定されず、例えば、還元銀粉末、電解銀粉末、アトマイズ銀粉末が挙げられる。還元銀粉末は、硝酸銀水溶液をヒドラジン、ホルムアルデヒド、アスカルビン酸等の還元剤により還元して粒状に調製したものであり、銀粉末に含まれる $NH_4^+$ の含有量が10ppm以下であり、かつ $SO_4^{2-}$ の含有量が5ppm以下である還元銀粉末を使用することが好ましい。また、電解銀粉末は、硝酸銀水溶液を電気分解により陰極上で樹枝状に析出したものであり、銀粉末の純度等の特性は電解条件を選択することによって調節することができるが、銀粉末に含まれる $NH_4^+$ の含有量が10ppm以下であり、かつ $SO_4^{2-}$ の含有量が5ppm以下である電解銀粉末を使用することが好ましい。また、アトマイズ銀粉末は、100℃以上に加熱溶融した溶融銀を、水中または不活性ガス中に噴霧することにより、粒状または不定形状に調製したものである。これらの銀粉末の粒径は特に限定されず、例えば、平均粒径が0.1～10μmの範囲であることが好ましい。また銀粉末の形状は特に限定されず、例えば、粒状、樹枝状、フレーク状、不定形状が挙げら

れ、これらいずれの形状であってもよく、またこれらの形状を有する銀粉末の混合物であってもよい。

【0014】本発明の製造方法で使用する有機ケイ素化合物としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-アグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のアルコキシラン；分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサンオリゴマー、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体オリゴマー、分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルビニルシロキサンオリゴマー、分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルフェニルシロキサンオリゴマー、1, 3, 5, 7-テトラメチルテトラシクロシロキサン、1, 3, 5, 7, 8-ペンタメチルペンタシクロシロキサン等シロキサンオリゴマー；分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジエンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジエンシロキサン共重合体、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルハイドロジエンポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチルハイドロジエンポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルハイドロジエンシロキサン共重合体等の低粘度からガム状までのジオルガノポリシロキサン；R<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>単位とSiO<sub>4/2</sub>単位からなるシリコーンレジン、RSiO<sub>3/2</sub>単位からなるシリコーンレジン、R<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>単位とRSiO<sub>3/2</sub>単位からなるシリコーンレジン、R<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>単位とRSiO<sub>4/2</sub>単位とSiO<sub>4/2</sub>単位からなるシリコーンレジン等のシリコーンレジンが挙げられ、これらの有機ケイ素化合物を単独で使用してもよく、またこれら有機ケイ素化合物の2種以上を組み合わせて使用してもよ

い。上記シリコーンレジンの単位式中、Rは置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ベンチル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基、ベンテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフロロプロピル基等の置換アルキル基が例示される。また、本発明の製造方法において、有機ケイ素化合物として上記シリコーンレジンを用いた場合には、該シリコーンレジンは室温より高い温度で軟化する固形状のものが好ましく、その好ましい軟化点は50～150℃の範囲である。また、本発明の製造方法において、これらの有機ケイ素化合物の配合量は特に限定されず、一般的には、銀粉末100重量部に対して0.5～50重量部の範囲であることが好ましい。

【0015】また、本発明の製造方法では、これらの有機ケイ素化合物の粘度が比較的高い場合や銀粉末表面に薄い有機ケイ素化合物の被膜を形成するために、有機ケイ素化合物の有機溶剤溶液を使用することができる。使用することができる有機溶剤の種類は特に限定されず、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系有機溶剤；ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族系有機溶剤；シクロヘキサン、シクロオクタン等の環状脂肪族系有機溶剤；トルエン、キシレン等の芳香族系有機溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系有機溶剤；酢酸エチル、酢酸カルビトール等のエステル系有機溶剤が挙げられる。

【0016】本発明の製造方法では、銀粉末を、有機ケイ素化合物自体に温潤するか、または有機ケイ素化合物の有機溶剤溶液に温潤することにより、該粉末の表面を有機ケイ素化合物により処理することを特徴とする。銀粉末を、有機ケイ素化合物自体または有機ケイ素化合物の有機溶剤溶液に温潤する方法は特に限定されず、例えば、有機ケイ素化合物または有機ケイ素化合物の有機溶剤溶液を銀粉末に噴霧する方法、有機ケイ素化合物または有機ケイ素化合物の有機溶剤溶液に銀粉末を浸漬する方法、有機ケイ素化合物または有機ケイ素化合物の有機溶剤溶液を潤滑剤として、銀粉末を粉碎する方法が挙げられる。特に、フレーク状の銀粉末を製造することができる事から、有機ケイ素化合物または有機ケイ素化合物の有機溶剤溶液を潤滑剤として、銀粉末を粉碎する方法が好ましい。有機ケイ素化合物または有機ケイ素化合物の有機溶剤溶液を銀粉末に噴霧する方法としては、銀粉末に直接該有機ケイ素化合物もしくはその有機溶剤溶液を噴霧する方法や流動床による方法が挙げられる。また、有機ケイ素化合物または有機ケイ素化合物の有機溶剤溶液に銀粉末を浸漬する方法としては、該有機ケイ素化合物またはその有機溶剤溶液中に直接銀粉末を投入

し、攪拌する方法が挙げられる。特に、有機ケイ素化合物または有機ケイ素化合物の有機溶剤溶液を潤滑剤として銀粉末を粉碎する方法では、銀粉末の粉碎と共に活性化されたフレーク状の銀粉末の表面に、上記有機ケイ素化合物が吸着して、フレーク状の銀粉末の凝集を防止し、銀粉末の鱗片化を促進する働きがあり、さらに、銀粉末の表面処理剤として作用し、得られたフレーク状の銀粉末に好ましい結果をもたらすことができる。銀粉末を粉碎する装置は特に限定されず、例えば、スタンブミル、ボールミル、振動ミル、ハンマーミル、圧延ローラ、乳鉢等の公知の装置が挙げられる。また、還元銀、アトマイズ銀、電解銀またはこれら2種以上の混合物からなる銀粉末を圧延する条件は特に限定されず、使用する銀粉末の粒径や形状により選択する必要がある。また、銀粉末を粉碎する際に発熱を伴うため、粉碎装置を冷却しながら行なうことが好ましい。このようにして得られる銀粉末の形状はフレーク状であり、その粒径は特に限定されないが、好ましくは0.1~10μmの範囲である。

【0017】また、本発明の製造方法では、有機ケイ素化合物により銀粉末を表面処理する条件は特に限定されず、室温から100℃の温度範囲で、さらには50℃以上の温度で、24~150時間処理することが好ましい。このようにして有機ケイ素化合物により表面処理した銀粉末は、その後の該銀粉末の乾燥を容易にし、さらに該銀粉末表面に付着する過剰の有機ケイ素化合物を取り除くため、前記有機溶剤で洗浄した後、室温~105℃の温度範囲で、24時間以上乾燥することが好ましい。

【0018】本発明の銀粉末は、導電性に優れ、有機樹脂に対する親和性が良好であるので、これを導電性プラスチック、導電性ゴム、導電性塗料、導電性ペースト等に使用することができ、特に、該銀粉末のシリコーンゴム組成物に対する親和性が良好であるので、これを付加反応硬化型シリコーンゴム組成物、縮合反応硬化型シリコーンゴム組成物、有機過酸化物硬化型シリコーンゴム組成物等のシリコーンゴム組成物に配合することができる。このようにして得られたシリコーンゴム組成物は、その貯蔵安定性が優れ、また特に、フレーク状の銀粉末を配合して得られるシリコーンゴム組成物は、該組成物を硬化して得られるシリコーンゴムの体積抵抗率が0.1Ω·cm以下であり、さらに好ましくは $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm$ 以下であるので、該組成物を導電性接着剤、導電性ダイボンディング剤、放熱性ダイボンディング剤、電磁波シールド剤等として使用することができる。

#### 【0019】

【実施例】本発明の銀粉末およびその製造方法を実施例により詳細に説明する。なお、実施例中、粘度の値は25℃において測定した値である。また、銀粉末のシリコーンゴム組成物に対する親和性、銀粉末の付加反応硬化

性シリコーンゴム組成物に対する硬化性の経時変化、該組成物を硬化して得られるシリコーンゴムの接触抵抗および体積抵抗率の経時変化は次のようにして測定した。

【0020】○銀粉末のシリコーンゴム組成物に対する親和性

銀粉末を配合した付加反応硬化型シリコーンゴム組成物を調製後、該組成物を透明ガラス瓶で冷蔵保管して、調製直後（初期）、1ヶ月後、3ヶ月後、6ヶ月後の該組成物の外観を観察した。

【0021】○銀粉末を配合した付加反応硬化型シリコーンゴム組成物の硬化性の経時変化

銀粉末を配合した付加反応硬化型シリコーンゴム組成物を調製後、該組成物を、冷蔵保管して、調製直後（初期）、1ヶ月後、3ヶ月後、6ヶ月後の該組成物を150℃で30分間加熱して得られたシリコーンゴムの硬度をJIS K 6301に記載されたJIS A硬度計により測定して、付加反応硬化型シリコーンゴム組成物の硬化性の経時変化を観察した。

【0022】○シリコーンゴムの接触抵抗

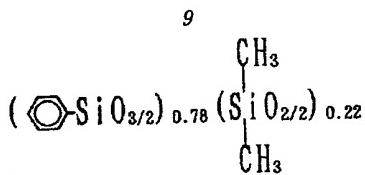
銀粉末を配合した付加反応硬化型シリコーンゴム組成物を回路基板上に塗布した後、これを150℃で30分加熱してシリコーンゴムを得た。このシリコーンゴムの接触抵抗を四探針法により測定した（初期）。また、このシリコーンゴムの接触抵抗の経時変化を測定するため、このシリコーンゴムで被覆した回路基板を150℃のオーブン中で100時間、500時間および1000時間放置した後、このシリコーンゴムの接触抵抗を上記と同様にして測定した。

【0023】○シリコーンゴムの体積抵抗率

銀粉末を配合した付加反応硬化型シリコーンゴム組成物を150℃で30分間加熱して、厚さ1mm以上のシリコーンゴムシートを得た。このシリコーンゴムシートの体積抵抗率を体積抵抗率測定装置〔有限会社共和理研製、K-705RL〕により測定した。また、このシリコーンゴムの体積抵抗率の経時変化を測定するため、このシリコーンゴムシートを150℃のオーブン中で100時間、500時間および1000時間放置した後、このシリコーンゴムシートの体積抵抗率を上記と同様にして測定した。

【0024】【実施例1】20gの硝酸銀を40ミリリットルの水に溶解し、次いで、これに46%水酸化ナトリウム水溶液を加えて粒状の酸化銀を沈澱させた。この粒状の酸化銀をホルマリンにより還元した後、洗浄、濾過を繰り返して、平均粒径が1μmである粒状の還元銀粉末を調製した。次いで、この還元銀粉末を、軟化点が90℃であり、平均単位式：

【化1】



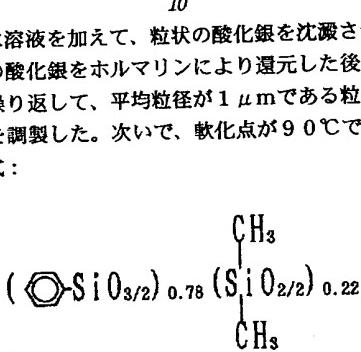
で表されるメチルフェニルシリコーンレジンの酢酸カルビトール溶液に浸漬した。次いで、上記メチルフェニルシリコーンレジンにより表面処理してなる銀粉末を濾紙により回収した後、これを室温で乾燥して、平均粒径が  $1\text{ }\mu\text{m}$  である粒状の銀粉末を調製した。

【0025】上記メチルフェニルシリコーンレジンにより表面処理してなる銀粉末400重量部、粘度2000センチポイズの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン100重量部、粘度30センチポイズの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン1重量部、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン7重量部、塩化白金酸とオレフィンの錯体（本組成物において、錯体中の白金金属が5ppmとなる量である。）、フェニルブチノール（本組成物において、300ppmとなる量である。）を均一に混合して付加反応硬化型シリコーンゴム組成物を調製した。この付加反応硬化型シリコーンゴム組成物に対する上記銀粉末の親和性、該組成物の硬化性の経時変化、該組成物を硬化して得られるシリコーンゴムの接触抵抗および体積抵抗率の経時変化を測定した。これらの結果を表1に記載した。

【0026】[比較例1] 20 gの硝酸銀を40ミリリットルの水に溶解し、次いで、これに46%水酸化ナトリウム水溶液を加えて粒状の酸化銀を沈澱させた。この粒状の酸化銀をホルマリンにより還元した後、洗浄、濾過を繰り返し行い、平均粒径が1 μmである粒状の銀粉末を調製した。

【0027】この銀粉末400重量部、粘度2000センチポイズの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジチルポリシロキサン100重量部、粘度30センチポイズの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン1重量部、3-グリシドキシプロピルトリメトキシラン7重量部、塩化白金酸とオレフィンの錯体（本組成物において、錯体中の白金属が5ppmとなる量である。）、フェニルブチノール（本組成物において、300ppmとなる量である。）を均一に混合して付加反応硬化型シリコーンゴム組成物を調製した。この付加反応硬化型シリコーンゴム組成物に対する上記銀粉末の親和性、該組成物の硬化性の経時変化、該組成物を硬化して得られるシリコーンゴムの接触抵抗および体積抵抗率の経時変化を測定した。これらの結果を表1に記載した。

【0028】【実施例2】20gの硝酸銀を40ミリリットルの水に溶解し、次いで、これに46%水酸化ナト



で表されるメチルフェニルシリコーンレジンの酢酸カルピトール溶液を潤滑剤として、この還元銀粉末をポールミル中で粉碎した後、上記メチルフェニルシリコーンレジンにより表面処理してなる銀粉末をキシレンにより洗浄して、平均粒径が 8  $\mu\text{m}$  であるフレーク状の銀粉末を調製した。

【0029】このフレーク状の銀粉末400重量部、粘度2000センチポイズの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシリコサン100重量部、粘度30センチポイズの分子鎖両末端トリメチルシリコシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシリコサン1重量部、3-グロシドキシプロビルトリメトキシシラン7重量部、塩化白金酸とオレフィンの錯体（本組成物において、錯体中の白金金属が5ppmとなる量である。）、フェニルブチノール（本組成物において、300ppmとなる量である。）を均一に混合して付加反応硬化型シリコーンゴム組成物を調製した。この付加反応硬化型シリコーンゴム組成物に対する上記銀粉末の親和性、該組成物の硬化化の経時変化、該組成物を硬化して得られるシリコーンゴムの接触抵抗および体積抵抗率の経時変化を測定した。これらの結果を表1に記載した。

【0030】【比較例2】20 gの硝酸銀を40ミリリットルの水に溶解し、次いで、これに46%水酸化ナトリウム水溶液を加えて、粒状の酸化銀を沈澱させた。この粒状の酸化銀をホルマリンにより還元した後、洗浄、濾過を繰り返して、平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ である粒状の還元銀粉末を調製した。次いで、ステアリン酸の酢酸カルビトール溶液を潤滑剤として、この還元銀粉末をポールミル中で粉碎した後、ステアリン酸により表面処理してなる銀粉末をメタノールにより洗浄して、平均粒径が $8\text{ }\mu\text{m}$ であるフレーク状の銀粉末を調製した。

【0031】このフレーク状の銀粉末400重量部、粘度2000センチボイズの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシリコサン100重量部、粘度30センチボイズの分子鎖両末端トリメチルシリコキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシリコサン1重量部、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン重量部、

11

て、錯体中の白金金属が5 ppmとなる量である。）、フェニルブチノール（本組成物において、300 ppmとなる量である。）を均一に混合して付加反応硬化型シリコーンゴム組成物を調製した。この付加反応硬化型シリコーンゴム組成物に対する上記銀粉末の親和性、該組成物の硬化性の経時変化、該組成物を硬化して得られるシリコーンゴムの接触抵抗および体積抵抗率の経時変化を測定した。これらの結果を表1に記載した。

【0032】【実施例3】水アトマイズ法で得られた粒状のアトマイズ銀粉末を、粘度100センチボイズの分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルポリシロキサンのキシレン溶液を潤滑剤として、ボールミル中で粉碎した後、上記ジメチルポリシロキサンにより表面処理してなる銀粉末をキシレンにより洗浄して、平均粒径が10 μmであるフレーク状の銀粉末を調製した。

【0033】このフレーク状の銀粉末960重量部、粘度2000センチボイズの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン100重量部、粘度30センチボイズの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン1重量部、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン7重量部、塩化白金酸とオレフィンの錯体（本組成物において、錯体中の白金金属が5 ppmとなる量である。）、フェニルブチノール（本組成物において、300 ppmとなる量である。）を均一に混合して付加反応硬化型シリコーンゴム組成物を調製した。この付加反応硬化型シリコーンゴム組成物に対する上記銀粉末の親和性、該組成物の硬化性の経時変化、該組成物を硬化して得られるシリコーンゴムの接触抵抗および体積抵抗率の経時変化を測定した。これらの結果を表1に記載した。

【0034】【実施例4】20gの硝酸銀を40ミリリットルの水に溶解し、次いで、これに46%水酸化ナトリウム水溶液を加えて、粒状の酸化銀を沈澱させた。この粒状の酸化銀をホルマリンにより還元した後、洗浄、濾過を繰り返して、平均粒径が3 μmである粒状の還元銀粉末を調製した。次いで、粘度100センチボイズである分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンの酢酸カルピトル溶液を潤滑剤として、この還元銀粉末をボールミル中で粉碎した後、上記ジメチルポリシロキサンにより表面処理してなる銀粉末を酢酸カルピトルにより洗浄して、平均粒径が4 μmであるフレーク状の銀粉末を調製した。

【0035】このフレーク状の銀粉末400重量部、粘度2000センチボイズの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン100重量部、粘度30センチボイズの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン1重量部、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン7重量部、塩化白金酸とオレフィンの錯体（本組成物において、錯体中の白金金属が5 ppmとなる量である。）、フ

50

12

エニルブチノール（本組成物において、300 ppmとなる量である。）を均一に混合して付加反応硬化型シリコーンゴム組成物を調製した。この付加反応硬化型シリコーンゴム組成物に対する上記銀粉末の親和性、該組成物の硬化性の経時変化、該組成物を硬化して得られるシリコーンゴムの接触抵抗および体積抵抗率の経時変化を測定した。これらの結果を表1に記載した。

【0036】【比較例3】20gの硝酸銀を40ミリリットルの水に溶解し、次いで、これに46%水酸化ナトリウム水溶液を加えて、粒状の酸化銀を沈澱させた。この粒状の酸化銀をホルマリンにより還元した後、洗浄、濾過を繰り返して、平均粒径が3 μmである粒状の還元銀粉末を調製した。次いで、ステアリン酸を潤滑剤として、この還元銀粉末をボールミル中で粉碎した後、ステアリン酸により表面処理してなる銀粉末をキシレンにより洗浄して、平均粒径が4 μmであるフレーク状の銀粉末を調製した。

【0037】このフレーク状の銀粉末400重量部、粘度2000センチボイズの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン100重量部、

20 粘度30センチボイズの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン1重量部、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン7重量部、塩化白金酸とオレフィンの錯体（本組成物において、錯体中の白金金属が5 ppmとなる量である。）、フエニルブチノール（本組成物において、300 ppmとなる量である。）を均一に混合して付加反応硬化型シリコーンゴム組成物を調製した。この付加反応硬化型シリコーンゴム組成物に対する上記銀粉末の親和性、該組成物の硬化性の経時変化、該組成物を硬化して得られるシリコーンゴムの接触抵抗および体積抵抗率の経時変化を測定した。これらの結果を表1に記載した。

【0038】【実施例5】20gの硝酸銀を40ミリリットルの水に溶解し、次いで、これに46%水酸化ナトリウム水溶液を加えて、粒状の酸化銀を沈澱させた。

この粒状の酸化銀をホルマリンにより還元した後、洗浄、濾過を繰り返して、平均粒径が1 μmである粒状の還元銀粉末を調製した。次いで、ビニルトリメトキシシランのメタノール溶液を潤滑剤として、この還元銀粉末をボールミル中で粉碎した後、ビニルトリメトキシシランにより表面処理してなる銀粉末をメタノールにより洗浄して、平均粒径が2 μmであるフレーク状の銀粉末を調製した。

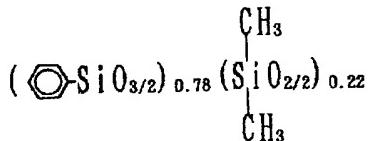
【0039】このフレーク状の銀粉末400重量部、粘度2000センチボイズの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン100重量部、粘度30センチボイズの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン1重量部、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン7重量部、塩化白金酸とオレフィンの錯体（本組成物において、

13

て、錯体中の白金金属が5 ppmとなる量である。)、フェニルブチノール(本組成物において、300 ppmとなる量である。)を均一に混合して付加反応硬化型シリコーンゴム組成物を調製した。この付加反応硬化型シリコーンゴム組成物に対する上記銀粉末の親和性、該組成物の硬化性の経時変化、該組成物を硬化して得られるシリコーンゴムの接触抵抗および体積抵抗率の経時変化を測定した。これらの結果を表1に記載した。

【0040】[実施例6]平均粒径が12 μmである樹枝状の電解銀粉末を、軟化点が90°Cであり、平均単位式:

【化3】



で表されるメチルフェニルシリコーンレジンの酢酸カルビトール溶液を潤滑剤として、平均粒径が10 μmである樹枝状の電解銀粉末をポールミル中で粉碎した後、上記メチルフェニルシリコーンレジンにより表面処理してなる銀粉末をキシレンにより洗浄して、平均粒径が12 μmであるフレーク状の銀粉末を調製した。

【0041】上記メチルフェニルシリコーンレジンにより表面処理してなる銀粉末400重量部、粘度2000センチボイズの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン100重量部、粘度30センチボイズの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン1重量部、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン7重量部、塩化白金酸とオレフィンの錯体(本組成物において、錯体中の白金金属が5 ppmとなる量である。)、フェニルブチノール(本組成物において、300 ppmとなる量である。)を均一に混合して付加反応硬化型シリコーンゴム組成物を調製した。この付加反応硬化型シリコーンゴム組成物に対する上記銀粉末の親和性、該組成物の硬化性の経時変化、該組成物を硬化して得られるシリコーンゴムの接触抵抗および体積抵抗率の経時変化を測定した。これらの結果を表1に記載した。

【0042】[実施例7]平均粒径が4 μmであるフレーク状の還元銀粉末100 gをフラスコに投入後、これにヘプタン170 g、テトラブチルチタネート0.5 gおよびトリメチルエトキシシラン5 gを投入して、室温で4時間攪拌した後、銀粉末を濾過した。次いで、トリ

14

メチルエトキシシランにより表面処理してなる銀粉末をメタノールにより洗浄した後、35°Cで48時間かけて乾燥して、平均粒径が4 μmであるフレーク状の銀粉末を調製した。

【0043】上記トリメチルエトキシシランにより表面処理してなる銀粉末400重量部、粘度2000センチボイズの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン100重量部、粘度30センチボイズの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン1重量部、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン7重量部、塩化白金酸とオレフィンの錯体(本組成物において、錯体中の白金金属が5 ppmとなる量である。)、フェニルブチノール(本組成物において、300 ppmとなる量である。)を均一に混合して付加反応硬化型シリコーンゴム組成物を調製した。この付加反応硬化型シリコーンゴム組成物に対する上記銀粉末の親和性、該組成物の硬化性の経時変化、該組成物を硬化して得られるシリコーンゴムの接触抵抗および体積抵抗率の経時変化を測定した。これらの結果を表1に記載した。

【0044】[実施例8]水アトマイズ法で得られた粒状のアトマイズ銀粉末を、粘度100センチボイズの分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルポリシロキサンのキシレン溶液に浸漬した。その後、上記上記ジメチルポリシロキサンにより表面処理してなる銀粉末を室温で乾燥して、平均粒径5 μmである粒状の銀粉末を調製した。

【0045】上記ジメチルポリシロキサンにより表面処理してなる銀粉末960重量部、粘度2000センチボイズの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン100重量部、粘度30センチボイズの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン1重量部、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン7重量部、塩化白金酸とオレフィンの錯体(本組成物において、錯体中の白金金属が5 ppmとなる量である。)、フェニルブチノール(本組成物において、300 ppmとなる量である。)を均一に混合して付加反応硬化型シリコーンゴム組成物を調製した。この付加反応硬化型シリコーンゴム組成物に対する上記銀粉末の親和性、該組成物の硬化性の経時変化、該組成物を硬化して得られるシリコーンゴムの接触抵抗および体積抵抗率の経時変化を測定した。これらの結果を表1に記載した。

【0046】

【表1】

|                    |         | 本 明 発              |                    |                    |                    | 比 較 例              |                    |                    |                     |                     |                     |                     |
|--------------------|---------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|                    |         | 実施例1               | 実施例2               | 実施例3               | 実施例4               | 実施例5               | 実施例6               | 実施例7               | 実施例8                | 比較例1                | 比較例2                | 比較例3                |
| 処理前の銀粉末            | 還元銀     | 還元銀                | 7トナズ銀              | 還元銀                | 還元銀                | 電解銀                | 還元銀                | 7トナズ銀              | 還元銀                 | 還元銀                 | 還元銀                 | 還元銀                 |
| 表面処理剤              | リコーンジン  | リコーンジン             | リコーンジン             | リコーンジン             | リコーンジン             | リコーンジン             | リコーンジン             | リコーンジン             | リコーンジン              | リコーンジン              | リコーンジン              | リコーンジン              |
| 表面処理後の銀粉末 (μm)     | 形状      | 1<br>ルーラ状          | 8<br>ルーラ状          | 1.0<br>ルーラ状        | 4<br>ルーラ状          | 4<br>ルーラ状          | 1.2<br>ルーラ状        | 4<br>ルーラ状          | 5<br>粒状             | 1<br>粒状             | 8<br>粒状             | 4<br>粒状             |
| シリコーン組成物の外観        | 初期      | 均一                  | 均一                  | 均一                  | 均一                  |
|                    | 1ヶ月後    | 均一                  | 均一                  | 均一                  | 均一                  |
|                    | 3ヶ月後    | 均一                  | 均一                  | 均一                  | 均一                  |
|                    | 6ヶ月後    | 均一                  | 均一                  | 均一                  | 均一                  |
| シリコーンの硬度 (JIS A)   | 初期      | 60                 | 55                 | 80                 | 55                 | 65                 | 65                 | 57                 | 80                  | 55                  | 55                  | 52                  |
|                    | 1ヶ月後    | 60                 | 55                 | 80                 | 55                 | 65                 | 65                 | 57                 | 80                  | 50                  | 40                  | 40                  |
|                    | 3ヶ月後    | 58                 | 55                 | 80                 | 55                 | 65                 | 64                 | 57                 | 80                  | 20                  | 未硬化                 | 未硬化                 |
|                    | 6ヶ月後    | 58                 | 54                 | 80                 | 54                 | 64                 | 63                 | 56                 | 80                  | 未硬化                 | 未硬化                 | 未硬化                 |
| シリコーンの接触抵抗 (Ω)     | 初期      | 0.3                | 0.4                | 1.0                | 0.2                | 0.5                | 0.5                | 1.0                | 0                   | 0.6                 | 0.6                 | 0.4                 |
|                    | 100時間後  | 0.4                | 0.4                | 1.0                | 0.3                | 0.6                | 0.6                | 1.0                | 0                   | 5.0                 | 1.0                 | 2.0                 |
|                    | 500時間後  | 0.4                | 0.5                | 1.0                | 0.5                | 0.6                | 0.6                | 1.0                | 0                   | 10.0                | 12.0                | 12.0                |
|                    | 1000時間後 | 0.5                | 0.7                | 1.0                | 0.5                | 0.8                | 0.7                | 0.5                | 1.0                 | 0                   | 15.0                | 20.0                |
| シリコーンの体積抵抗率 (Ω·cm) | 初期      | $6 \times 10^{-1}$ | $4 \times 10^{-1}$ | $4 \times 10^{-2}$ | $2 \times 10^{-4}$ | $1 \times 10^{-3}$ | $6 \times 10^{-4}$ | $1 \times 10^{-4}$ | $4 \times 10^{-4}$  | $6 \times 10^{-4}$  | $4 \times 10^{-2}$  | $8 \times 10^{-3}$  |
|                    | 100時間後  | $6 \times 10^{-1}$ | $4 \times 10^{-1}$ | $4 \times 10^{-2}$ | $2 \times 10^{-4}$ | $1 \times 10^{-3}$ | $6 \times 10^{-4}$ | $1 \times 10^{-4}$ | $4 \times 10^{-4}$  | $10 \times 10^{-4}$ | $10 \times 10^{-2}$ | $15 \times 10^{-3}$ |
|                    | 500時間後  | $6 \times 10^{-1}$ | $4 \times 10^{-1}$ | $5 \times 10^{-2}$ | $4 \times 10^{-4}$ | $1 \times 10^{-3}$ | $7 \times 10^{-4}$ | $2 \times 10^{-4}$ | $10 \times 10^{-4}$ | $15 \times 10^{-4}$ | $20 \times 10^{-2}$ | $50 \times 10^{-3}$ |
|                    | 1000時間後 | $7 \times 10^{-1}$ | $4 \times 10^{-1}$ | $5 \times 10^{-2}$ | $5 \times 10^{-4}$ | $1 \times 10^{-3}$ | $8 \times 10^{-4}$ | $2 \times 10^{-4}$ | $20 \times 10^{-4}$ | $20 \times 10^{-1}$ | $80 \times 10^{-4}$ |                     |

【0047】

【発明の効果】本発明の銀粉末は、これをシリコーンゴム組成物に配合した場合、該組成物との親和性が優れ、該組成物を硬化して得られるシリコーンゴムの接触抵抗や体積抵抗率の経時変化が小さく、特に、該銀粉末を付

40 加反応硬化型シリコーンゴム組成物に配合した場合、該組成物の硬化性の経時変化が小さいという特徴を有し、また本発明の製造方法は、このような銀粉末を生産性よく製造することができるという特徴を有する。

フロントページの続き

(72)発明者 峰 勝利  
千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ  
コーニング・シリコーン株式会社研究開発  
本部内